

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 63-004829

(43) Date of publication of application : 09.01.1988

(51) Int. CI.

B01D 53/22
B22F 1/02
B22F 5/00
C01B 3/56
C23C 18/32
C23C 18/38

(21) Application number : 61-147321 (71) Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22) Date of filing : 24.06.1986 (72) Inventor : MORIWAKI YOSHIO
SHINTANI AKIYOSHI
IWAKI TSUTOMU

(54) PRODUCTION OF HYDROGEN-PERMEABLE MEDIUM

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain the title hydrogen-permeable medium which is not significantly pulverized and poisoned by impurities while maintaining its hydrogen permeability by coating the surface of an amorphous hydrogen storage alloy with a metal difficult to react with hydrogen and having high ductility and malleability.

CONSTITUTION: An amorphous hydrogen storage alloy to be used for a hydrogen-permeable medium is preferably produced by liq. quenching. Fine powder having $150\mu\text{m}$ particle size must be used. The surface of the amorphous hydrogen storage alloy is coated with a metal or alloy having high ductility and malleability. Electroless plating is used as the coating method. The content of the surface coating material is preferably controlled to 5W40wt%. Copper and nickel are preferably used as the coating metal. The surface-coated amorphous hydrogen storage alloy is compression-molded at 0.1Wt/cm^2 pressure. As a result, the pulverization and poisoning of the alloy can be prevented.

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A)

昭63-4829

⑫ Int. Cl. 4

B 01 D 53/22
 B 22 F 1/02
 5/00
 C 01 B 3/56
 C 23 C 18/32
 18/38

識別記号

101

府内整理番号

G-8314-4D
 A-7511-4K
 A-7511-4K
 7918-4G
 7128-4K
 7128-4K

⑬ 公開 昭和63年(1988)1月9日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 水素透過用媒体の製造法

⑮ 特願 昭61-147321

⑯ 出願 昭61(1986)6月24日

| | | |
|------------------|------------------|-------------|
| ⑰ 発明者 森脇 良夫 | 大阪府門真市大字門真1006番地 | 松下電器産業株式会社内 |
| ⑰ 発明者 新谷 明美 | 大阪府門真市大字門真1006番地 | 松下電器産業株式会社内 |
| ⑰ 発明者 岩城 勉 | 大阪府門真市大字門真1006番地 | 松下電器産業株式会社内 |
| ⑯ 出願人 松下電器産業株式会社 | 大阪府門真市大字門真1006番地 | |
| ⑯ 代理人 弁理士 中尾 敏男 | 外1名 | |

明細書

造法。

1、発明の名称

水素透過用媒体の製造法

3、発明の詳細な説明

産業上の利用分野

2、特許請求の範囲

本発明は、水素ガスの回収、選択透過、精製などに利用される水素透過用媒体の製造法に関する。

従来の技術

- (1) 水素と反応しにくい延性、延性に富んだ金属又は合金で被覆したアモルファス状態の水素吸蔵合金を圧縮加工により成形することを特徴とする水素透過用媒体の製造法。
- (2) 前記水素吸蔵合金が、液体急冷法で製造したものであり、かつ粒径が $150 \mu\text{m}$ 以下の微粉末である特許請求の範囲第1項記載の水素透過用媒体の製造法。

従来から、水素ガスを選択的に回収し、あるいは分離する技術に関しては、モレキュラーシーブなどの吸着材を使用して、圧力や温度条件を変化させて、水素ガスの分離や精製を行なうことが一般的であった。一方、パラジウム合金膜を使って水素ガスを選択透過する技術があり、この場合には分離、精製される水素ガスが非常に高純度になるのが特徴である。しかし価格が高く、品質管理のためのメンテナンスも煩雑であるなどの欠点があった。

- (3) 前記水素吸蔵合金の表面を前記金属又は合金で被覆する方法が無電解めっきによる方法であり、その成分が銅またはニッケルであり、かつ水素吸蔵合金に対する表面被覆金属または合金の割合が 5 ~ 40 重量パーセントである特許請求の範囲第1項記載の水素透過用媒体の製造法。
- (4) 前記の成形圧が $0.1 \sim 10 \text{トン}/\text{cm}^2$ である特許請求の範囲第1項記載の水素透過用媒体の製

最近、これらの方に加えて新たに水素吸蔵合金を使用した方法が提案されている。この水素吸蔵合金による水素ガスの分離・精製技術は、比較的簡単な操作や条件で高純度水素を得ることが可能であるが、その最大の欠点は、活性化された水素吸蔵合金が水素ガス以外の雰囲気ガス、例えば O_2 , N_2 , CO , CO_2 , H_2O などのガスとの反応性にも富むため、それらの不純物ガスによる被毒によって大幅に性能が低下することであった。したがって、不純物ガスを多く含む水素ガスからの水素ガスの分離・精製には適していないのが現状であり、せいぜい水素含有量が 95 mol % 以上のガスでないと実用にならなかった。

これまでに、水素透過用媒体として、水素吸蔵合金を用いる試みがあった。この場合には、先に説明した不純物ガスによる合金の被毒と共に、もともと水素吸蔵合金は水素と反応して金属水素化物を形成する際に、合金自身が膨張し、水素を放出する際には、合金自身が収縮するという現象があるので、このため合金が膨張・収縮を繰り返す

そして、好ましくは、アモルファス状態の水素吸蔵合金が液体急冷法で製造したものであり、かつ粒径が $150 \mu m$ 以下の微粉末であるものが良い。また、アモルファス状態の水素吸蔵合金の表面を延性・展性に富んだ金属又は合金で被覆する方法が、無電解（化学）メッキによる方法からなり、好ましくは、その成分が銅もしくはニッケルのいずれかであり、かつ水素吸蔵合金に対する表面被覆金属の割合が 5 ~ 40 重量パーセントである水素透過用媒体である。また、圧縮加工の圧力が好ましくは 0.1 ~ 1.0 トン/ cm^2 である。

作用

水素吸蔵合金は非常に優れた水素透過材料であるが、水素の吸蔵・放出によって合金自身が膨張・収縮することがこれまでの結晶性水素吸蔵合金の常であった。ところがこの水素吸蔵合金の中でもアモルファス状態のものは、水素の吸蔵・放出による合金の膨張・収縮が結晶性材料に比較して非常に小さく、バルクが粉化するという現象が少ないことが明らかになった。したがってアモルファ

ことによって形状が変化しつつ微粉化して、ピンホールを生ずるなどの問題があり、実際的には水素透過媒体として使用できなかった。

発明が解決しようとする問題点

このように、水素吸蔵合金を用いた水素透過用媒体には、水素以外の不純物ガスによる水素吸蔵合金への被毒作用と、水素吸蔵合金の水素との反応による膨張・収縮による微粉化の作用の 2 つの大きな問題があり、この 2 つの問題を解決できれば、本来水素吸蔵合金が有している高い水素透過性能を利用した非常に有意義な水素透過媒体としての水素吸蔵合金の実用化が可能になる。したがって、本発明はこれらの問題を解決し、新しい水素透過用媒体を提供することを目的とする。

問題点を解決するための手段

本発明は、少なくともアモルファス状態の水素吸蔵合金を用い、この合金の表面を水素と反応しにくい延性・展性に富んだ金属又は合金で被覆し、その表面被覆されたアモルファス状態の水素吸蔵合金を圧縮加工により成形することを特徴とする。

アモルファス状態の水素吸蔵合金をシート状に成形できれば優れた水素透過用媒体になり得ることを考えられる。しかし、たとえ液体急冷法等を用いてもアモルファス状態の水素吸蔵合金でシートを得ることは極めて現状の技術では困難である。

ところが、粉末状のアモルファス状態の水素吸蔵合金は比較的簡単に製造可能である。したがって粉末状のアモルファス状水素吸蔵合金を水素透過用媒体とすることの検討の中で、本発明者らはこの粉末状のアモルファス状水素吸蔵合金の表面を水素と反応しにくい延性・展性に富んだ金属又は合金で被覆し、その後、表面被覆したアモルファス状の水素吸蔵合金を加圧したとえば 0.1 ~ 1.0 トン/ cm^2 の圧力で圧縮加工によりシート状に成形すると、優れた水素透過用媒体が得られることを見い出した。なお、すでに水素吸蔵合金の表面に銅やニッケルを被覆することに関しては、マイクロカプセル化として知られているが、アモルファス状態の合金では一層結晶性合金より効果があることがわかった。

本発明による水素透過用媒体は、これまでの水素吸蔵合金を使った水素透過用媒体では機能させることができなかった不純物ガスによる被毒による性能低下と、微粉化によるピンホールの発生の二つの大きな問題点を解決できた。つまりはじめて水素吸蔵合金を使用して水素透過用媒体としての機能が可能となったものである。

これは、アモルファス状態の水素吸蔵合金を探し、延性、延性に富む被覆層を設けたことにより、水素吸蔵合金自体の物理的あるいは化学的性質の差異による不純物ガスによる被毒されにくい性質と、微粉化されにくい性質と表面層とがうまくかみ合ったことによるところが主たる理由と考えられる。

なお、アモルファス状態の水素吸蔵合金については、多くの種類の合金が知られており、通常の結晶性の合金の場合と同じような組成であるが、本発明においてはアモルファス状態であることが重要である。しかし完全なアモルファス状態でなくとも、長周期規則性が小さい不規則な状態のも

吸蔵合金を圧縮加工によって成形する際に、 $0.1 \sim 1.0$ トン/ cm^2 の圧力で成形するのがよい。 0.1 トン/ cm^2 以下での圧力では成形体の気孔率が大きく、水素の選択的な透過割合が減少し、逆に 1.0 トン/ cm^2 以上の圧力では水素透過能力の減少をもたらす結果となる。

本発明に適応するアモルファス状態の水素吸蔵合金は、特定の合金系に限定されるものではない。また、本発明の水素透過用媒体は、前記の成形体の上にさらに例えば多孔質板を用いてシートの機械的強度を向上したり、さらには水素吸蔵合金への表面被覆とともに、他の金属やセラミック材料を分散するなどの方法も有効な手段である。

実施例

本発明の水素透過用媒体として、第1図に示す構成の水素透過媒体を製作した。この水素透過媒体シート1は、アモルファス状態のTiNi水素吸蔵合金を用いた。これはチタン(Ti)とニッケル(Ni)を原子比で1:1の割合に混合し、加熱溶解し、浴湯を液体急冷法によって合金化した粉末

のはアモルファス状態を有する合金と見なす。

本発明の水素透過用媒体に使用するアモルファス状態の水素吸蔵合金は、液体急冷法で製造したものが性能が良好であり、その中でも製造する水素吸蔵合金が $1.50 \mu\text{m}$ 以下の微粉末であることが性能上重要である。すなわち $1.50 \mu\text{m}$ 以上の粉末になるとアモルファス状態の程度がより結晶性に近づくからである。

また、アモルファス状態の水素吸蔵合金の表面を延性、延性に富んだ金属又は合金で被覆する方法として、アモルファス状態を保持したまま微粉末の表面被覆法として無電解メッキ法が最適である。この場合、銅もしくはニッケルが製造的にも水素透過用媒体としての性能的にも良好であり、表面被覆金属の重量割合は5~40重量パーセントが適当である。つまりこの場合5重量パーセント以下ではピンホールの発生が起こりやすく、逆に40重量パーセント以上では水素透過能力が減少する。

さらに、表面被覆したアモルファス状態の水素

状のアモルファスTiNi合金として得た。この合金は、通常の合金評価によってアモルファス状態であることを確認した。この合金のうち粒子径の大きいものは除き、 $1.00 \mu\text{m}$ 以下の粉末について、さらに無電解メッキ法によって銅を合金粉末の表面に形成した。この場合の水素吸蔵合金に被覆した銅量は約20重量パーセントであった。

さらにこの銅で被覆したアモルファスTiNi合金を、常温で約3.5トン/ cm^2 の圧力でシート状にプレス成形し、水素透過媒体シート1を得た。このシートは直径30mm、厚さ約0.2mmの円板状にした。

この水素透過媒体シート1を、平均穴径 $1 \mu\text{m}$ の同じ形状で板厚2mmのステンレス鋼製焼結合金フィルター2でサンドイッチ状にはさみこみ、第2図に示した水素透過媒体3とした。第2図は、このようにして得た水素透過媒体3の水素透過性能の評価試験装置の構成図である。この場合水素透過媒体3はヒーター加熱が可能なようにした。

第2図のように、密閉可能な耐圧容器4内を水素

透過媒体3でガス入口室5とガス出口室6の2つの空間に仕切り、室5内に導入口7から水素を含む原料ガスを導入した。8は水素透過媒体3を透過して室6に達したガスの出口である。また、9は原料ガス中の未透過ガスを排出する排出ガス出口であり、ここから排出されるガスはニードル弁10によって導入口7からの原料ガス導入量と、出口8からの排出ガス量との比率が任意に変えられる様にした。

このような装置構成によって、導入口7から導入する原料ガスの種類や水素含有濃度、さらには導入ガス圧力を変えて、出口8から得られる水素透過媒体を透過したガスについて組成や透過ガス量の評価をした。

その中から空素7 vol%、酸素1.8 vol%、水素9 1.2 vol%からなる原料水素ガスを使用した場合を例にとって評価結果を説明する。9 1.2 vol%の水素を含む原料ガスを導入口7から約10kg/cm²の圧力で連続的に導入し、TiNiアモルファス合金微粉末に表面無電解銅メッキを20重量%行

に、同様の評価を、アモルファスTiNi合金を用い、微粉末の表面を銅メッキすることなく同様のプレス成形によって得た水素透過媒体について行なったところ、この場合も、ピンホールの発生が水素ガス透過の初期から見られた。

このように、有効な水素透過媒体としては、アモルファス水素吸蔵合金であり、かつ、その表面を所定量の銅やニッケルで被覆し、その後所定のプレス圧で圧縮加工することが非常に重要であった。

発明の効果

このように本発明によれば、本来水素吸蔵合金が有している拡散による水素透過性を有しつつ、微粉化や不純物による被毒の小さい極めて効果的な水素透過用媒体が得られる。

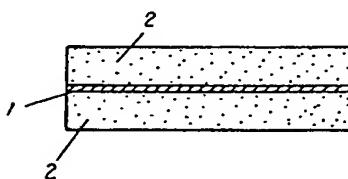
4. 図面の簡単な説明

第1図は実施例に用いた水素透過媒体の構成を示す断面図、第2図は同水素透過媒体の水素透過性能の評価試験装置の構成を示す縦断面略図である。

なって3.5トン/cm²の圧力でシート状にプレス成形した約300℃に加熱された前記水素透過媒体3を通過させ、出口8から得られた透過ガスをサンプリングして、ガスクロマト分析法によって透過ガス組成を分析した。その結果、出口8から得られる透過ガス組成は水素純度が99.9%以上のほとんど窒素や酸素を含有しない組成であり、この結果は、連続的にきわめて再現性の高いものであった。なお、導入口7と出口9のガス量の比率は100:26とした。一方、比較のために、水素透過媒体を結晶質のTiNi合金を用い、同様な銅メッキと、同様なプレス成形を行なった水素透過媒体を用いて評価した結果では、水素ガス透過の初期はほぼ先の場合と同様な結果を得たが、短時間の後に、微粉化と思われるピンホールの発生が認められ、出口8でのガス圧が急激に増加した。このピンホールの発生した水素透過媒体を調べたところ、シートの各所でピンホールが認められ、TiNiの脱落も確認した。また、表面観察によてかなり被毒をしていることが認められた。さら

1 — 水素透過媒体シート
2 — フィルター
3 — 水素透過媒体

第1図



第2図

